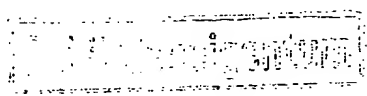


Attachment to  
Piper Hco. B  
89/362982  
09/881.574

Int. Cl. 2:

B 01 D 19/00

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND



DE 29 07 188 A 1

- ⑪
- ⑫
- ⑬
- ⑭

# Offenlegungsschrift 29 07 188

Aktenzeichen: P 29 07 188.3  
Anmeldetag: 23. 2. 79  
Offenlegungstag: 30. 8. 79

- ⑮

Unionspriorität:

- ⑯
- ⑰
- ⑱

24. 2. 78 V.St.y.Amerika 880804

- ⑥

Bezeichnung: Entgasungsvorrichtung

- ⑦

Anmelder: E.I. du Pont de Nemours and Co., Wilmington, Del. (V.St.A.)

- ⑧

Vertreter: Abitz, W., Dr.-Ing.; Morf, D., Dr.; Gritschneider, M., Dipl.-Phys.;  
Pat.-Anwälte, 8000 München

- ⑨

Erfinder: Grich, Richard Albert, Newark, Del.; Steichen, John Carl, Landenberg,  
Pa. (V.St.A.)

DE 29 07 188 A 1

**DR.-ING. WALTER ABITZ**  
**DR. DIETER F. MORF**  
**DIPL.-PHYS. M. GRITSCHNEDER**

Pat. anwälte

München.

23. Februar 1979

Postanschrift / Postal Address  
Postfach 86 100, D 80 München 86

Plangenauestraße 28

Telefon 08 30 23

Telegramm: Chemindus München

Telex: (O) 823008

IP 0156

### P A T E N T A N S P R Ü C H E

1. Vorrichtung zum Entfernen von Gas aus einer Flüssigkeit, mit Einrichtungen zum Inberührungbringen der Flüssigkeit mit einer semipermeablen Membran, durch welche das Gas entfernt wird, d a d u r c h g e - k e n n z e i c h n e t , dass die Membran (3) aus einem fluorhaltigen Polymeren besteht, welches an fluorierte Kohlenstoffatome gebundene Substituenten in Form von  $-SO_3H$  oder einem Salz davon aufweist.
2. Vorrichtung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Membran (3) aus einem Perfluorpolymeren besteht.
3. Vorrichtung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Membran (3) aus einem Copolymeren von Tetrafluoräthylen und Perfluor-(3,6-dioxa-4-methyl-7-octensulfonylfluorid), in welchem die Sulfonylfluoridgruppe zu  $-SO_3H$  oder einem Salz davon hydrolysiert ist, besteht.

- 1 -

909835/0792

IP-0156

- 2 -

4. Vorrichtung nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, dass das Copolymere aus 40 bis 90 Gew.-% Tetrafluoräthylen hergestellt ist und ein Äquivalentgewicht von etwa 1100 bis etwa 1400 aufweist.
5. Vorrichtung nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass das Copolymere aus 50 bis 70 Gew.-% Tetrafluoräthylen hergestellt ist und ein Äquivalentgewicht von etwa 1100 aufweist.
6. Verfahren zum Entfernen von Gas aus einer Flüssigkeit durch Inberührungbringen der Flüssigkeit mit einer semipermeablen Membran, durch welche das Gas entfernt wird, dadurch gekennzeichnet, dass man eine Membran aus einem fluorhaltigen Polymeren verwendet, welches an fluorierte Kohlenstoffatome gebundene Substituenten in Form von  $-SO_3H$  oder einem Salz davon aufweist.
7. Verfahren nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, dass man eine Membran aus einem Perfluorpolymeren verwendet.
8. Verfahren nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, dass man eine Membran aus einem Copolymeren von Tetrafluoräthylen und Perfluor-(3,6-dioxa-4-methyl-7-octen-sulfonylfluorid), in welchem die Sulfonylfluoridgruppe zu  $-SO_3H$  oder einem Salz davon hydrolysiert ist, verwendet.
9. Verfahren nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, dass man eine Membran aus einem Copolymeren verwendet, welches aus 40 bis 90 Gew.-% Tetrafluoräthylen hergestellt ist und ein Äquivalentgewicht von etwa 1100 bis etwa 1400 aufweist.

- 2 -

909835/0792

IP-0156

. 3 .

10. Verfahren nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, dass man eine Membran aus einem Copolymeren verwendet, welches aus 50 bis 70 Gew.-% Tetrafluoräthylen hergestellt ist und ein Äquivalentgewicht von etwa 1100 aufweist.

2907188

DR.-ING. WALTER ABITZ  
DR. DIETER F. MORF  
DIPL.-PHYS. M. GRITSCHNEDER

Patentanwälte

München, 23. Februar 1979

Postanschrift / Postal Address  
Postfach 88010, 80 0 München 88

Plenzauerstraße 28

Telefon 983222

Telegramme: Chemindus München

Telex: (O) 523992

. 4 .

IP. 0156

E.I. DU PONT DE NEMOURS AND COMPANY  
Wilmington, Del. 19898, V.St.A.

---

Entgasungsvorrichtung

---

909835/0792

Die Erfindung betrifft eine Vorrichtung zum Entfernen von gelösten Gasen und Gasblasen aus einem Lösungsmittel. Solche Vorrichtungen eignen sich insbesondere für Flüssigkeitschromatographiesysteme.

Bei der Flüssigkeitschromatographie führt die Bildung von Gasblasen im Chromatographiesystem zu Problemen, wie Störungen des Strömungsbildes und Detektorfehlern. Die Gasblasen entstehen aufgrund von Änderungen der Löslichkeit von Gasen in den im Chromatographiesystem verwendeten Lösungsmitteln. Temperaturänderungen innerhalb der Säule oder die Vermischung von Lösungsmitteln innerhalb des Systems verändern beispielsweise die Gaslöslichkeit in den Flüssigkeiten und können eine Blasenbildung hervorrufen. Zu den eine Lösung dieses Problems bezweckenden Versuchen gehört der Einsatz von Entgasungsvorrichtungen mit einer semipermeablen Membran, durch welche das Gas aus der Flüssigkeit herausdiffundieren kann. Damit solche Vorrichtungen wirksam sind, müssen die verwendeten Membranen gegenüber den im System eingesetzten Lösungsmitteln chemisch inert sein. Ferner müssen die Membranen zur Übertragung einer dafür ausreichenden Gasmenge befähigt sein, dass die Bildung von Blasen oder deren Entfernung aus dem System verhindert wird. Weiterhin müssen die Membranen eine so hohe Festigkeit haben, dass sie dem Druck widerstehen, welcher der Flüssigkeit im System auferlegt wird. Die bisher bekannten Membranen wiesen keine günstige Kombination der genannten drei Eigenschaften auf.

Durch die Erfindung wird eine Membran geschaffen, w lch

sich in zahlreichen chemischen Systemen in rt v rhält, ein überraschend hohes Gasübertragungsvermögen aufweist und genügend fest ist, um den normalen Betriebsdrücken zu widerstehen.

Entgasungsvorrichtungen, welche die erfindungsgemässe Membran aufweisen, haben eine genügende Wirksamkeit, um Blasen zu entfernen oder die Bildung von Blasen zu verhindern, welche gross genug sind, dass sie in einem Flüssigkeitschromatographen den Strömungsablauf unterbrechen oder Detektor- bzw. Anzeigefehler verursachen. Es wurde ferner gefunden, dass diese Entgasungsvorrichtungen die Konzentration an gelöstem Gas so weit vermindern können, dass die normale Leistungsfähigkeit einer Flüssigkeitschromatographiepumpe verbessert wird. Dies ist vermutlich auf die Verhinderung der Bildung winziger Blasen an Stellen der Turbulenz innerhalb der Pumpe und Absperrventilsysteme zurückzuführen. Die Anwendung der erfindungsgemässen Entgasungsvorrichtungen beschränkt sich nicht auf Flüssigkeitschromatographiesysteme. Die Vorrichtungen eignen sich ebenso für beliebige Systeme, bei welchen die Entfernung von gelöstem Gas und Gasblasen aus Flüssigkeiten erforderlich ist.

Die erfindungsgemässen Entgasungsvorrichtungen und das erfindungsgemässe Verfahren zum Entfernen von Gasen aus Flüssigkeiten machen wie die herkömmlichen Entgasungsvorrichtungen von einer Einrichtung Gebrauch, mit welcher eine gelöstes Gas oder Gasblasen enthaltende Flüssigkeit mit einer semipermeablen Membran kontaktiert wird, durch welche das Gas diffundiert. Die Vorteile der Erfindung werden durch Verwendung einer Membran erzielt, welche ein fluoriertes bzw. fluorhaltiges Polymeres mit Substituenten in Form von  $-SO_3H$  oder einem Salz davon darstellt.

Die erfindungsgemäss verwendbaren fluorhaltigen Polymeren weisen als Grundgerüst eine Fluorkohlenstoffkette auf, wobei die  $-SO_3H$ -Gruppe oder deren Salz unmittelbar an ein fluoriertes (Fluoratome tragendes) Kohlenstoffatom in der Hauptfluorkohlenstoffkette oder an Fluorkohlenstoffseitenketten gebunden ist. Die Hauptkette oder die Seitenketten können Sauerstoffatome enthalten. Die Perfluorpolymeren werden erfindungsgemäss bevorzugt. Besonders bevorzugt wird ein Copolymeres aus 40 bis 90 Gew.-% (speziell 50 bis 70 Gew.-%) Tetrafluoräthylen und 10 bis 60 Gew.-% (speziell 20 bis 50 Gew.-%) Perfluor-(3,6-dioxa-4-methyl-7-octensulfonylfluorid), bei dem die Sulfonylfluoridgruppe anschliessend zu  $-SO_3H$  oder einem Salz davon hydrolysiert wird. Die bevorzugten Polymeren haben ein Äquivalentgewicht im Bereich von etwa 1100 bis etwa 1400, insbesondere von etwa 1100.

Die Synthese und Verarbeitung dieser Polymeren sind z.B. aus der US-PS 3 884 885 bekannt; die Polymeren sind im Handel in Form von sowohl flachen Folien als auch Rohren erhältlich. Für die Entgasungsvorrichtungen können entweder Rohre oder Folien verwendet werden, wobei jedoch Rohre bevorzugt werden.

Die Figur veranschaulicht im Querschnitt die beste Anwendungsart der Erfindung. Eine Kammer 1, welche zur Evakuierung durch Anschluss des Auslasses 2 an eine Saugvorrichtung ausgebildet ist, enthält ein spiralförmiges Rohr 3 aus einem semipermeablen Polymeren. Das Rohr 3 ist mit dem Einlass 4 und dem Auslass 5 verbunden, so dass es von der zu entgasenden Flüssigkeit durchströmt werden kann. Das Rohr wird innerhalb der Entgasungsvorrichtung lose durch eine zylindrische Bürste 6 unterstützt, welche die Ausdehnung und Kontraktion des Rohres in Länge und Querschnitt aufgrund von Druckänderungen und der Einwirkung von Flüssig-



keiten auf das Rohr g stattet. Die Entgasungsvorrichtung weist eine Öffnung mit Verschlussstopfen 7 auf, durch welche jegliche durch die Rohrwand hindurchgehende und nicht verdampfte Flüssigkeit beseitigt werden kann.

Die für eine beliebige bestimmte Anwendung benötigte Membranoberfläche ist eine Funktion der Geschwindigkeit, mit welcher ein gegebenes Flüssigkeitsvolumen gegen eine Einheitsfläche der Membran strömt, des Druckabfalls über die Membran, der Temperatur des Systems und der von der Flüssigkeit abzutrennenden Menge des speziellen Gases. Die Bestimmung der Membranfläche oder der Verweilzeit der Flüssigkeit innerhalb der Entgasungsvorrichtung kann vom Fachmann routinemässig vorgenommen werden.

Die erfindungsgemäss verwendbaren Membranen funktionieren als Ionenaustauscher. Daher soll man vor dem Beginn jeder Analyse jegliches durch die Entgasungsvorrichtung gepumpte Lösungsmittelsystem mit der Membran ins Gleichgewicht kommen lassen.

Das nachstehende Beispiel erläutert die Erfindung.

### B e i s p i e l

Ein abgestuftes Elutionslösungsmittelsystem für einen Flüssigkeitschromatographen wird bereitgestellt, indem man ein variable Mengenverhältnisse aufweisendes Gemisch von Methanol und Wasser in eine Mischkammer einspeist. Anfänglich besteht das Lösungsmittel zu 100 % aus Methanol. Dann wird der Wasseranteil unter Konstanthaltung des Gesamtdurchsatzes ständig erhöht, so dass das Lösungsmittel nach 10 Minuten zu 100 % aus Wasser besteht. Wenn sowohl das Wasser als auch das Methanol mit Luft gesättigt werden, treten in der Mischkammer

.9.

Blasen auf, da die Löslichkeit der Luft in Wasser/Methanol-Mischungen geringer als in Methanol ist.

Wenn man dieses Lösungsmittelsystem mit einem Durchsatz von 2,5 ml/Min. durch eine Entgasungsvorrichtung des in der Figur gezeigten Typs leitet, die mit einer herkömmlichen Membran (1,5 m eines Rohres aus Teflon<sup>®</sup> FEP-Fluorkohlenstoffharz mit 0,1 cm Innendurchmesser und 0,16 cm Auswenddurchmesser) ausgestattet ist und bei einem Vakuum von 51 cm Hg ausserhalb der Rohrwand betrieben wird, ist in der Mischkammer keine spürbare Verminderung der Blasenbildung feststellbar.

Wenn das Lösungsmittel dagegen mit demselben Durchsatz unter demselben Vakuum durch eine entsprechende Entgasungsvorrichtung strömt, welche jedoch eine erfindungsgemäss geeignete Membran (d.h. ein Nafion<sup>®</sup>-Perfluorsulfonsäure-Rohr vom Typ 815) mit denselben Abmessungen aufweist, werden in der Mischkammer keine Blasen gebildet (Teflon<sup>®</sup> und Nafion<sup>®</sup> sind Warenzeichen der E.I. du Pont de Nemours and Company).

Ende der Beschreibung

• 10.  
Leerseite



Nummer:

29 07 188

Int. Cl.2:

B 01 D 13/00

Anmeldetag:

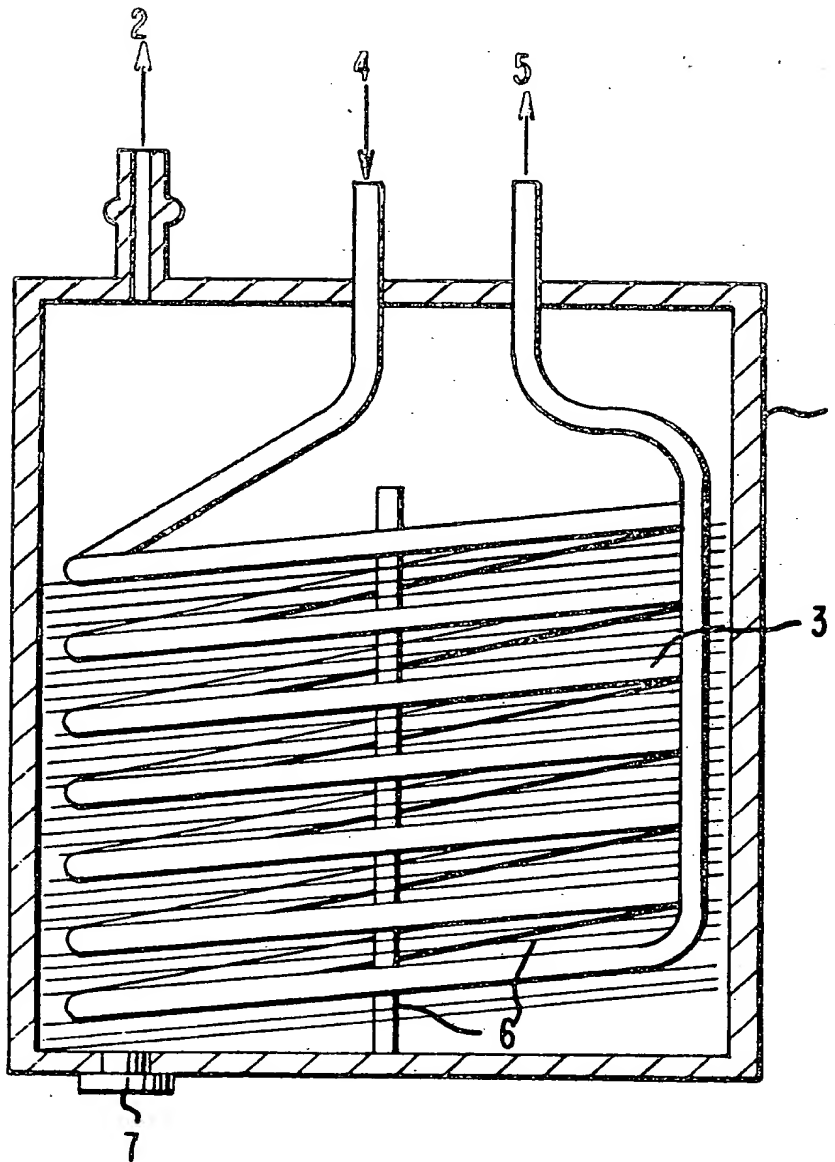
23. Februar 1979

Offenlegungstag:

30. August 1979

- 11 -

2907188



909835/0792

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**